第30卷 第4期
2016 年 4 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 4
April 2016

长周期结构$Mg_{94}Cu_4Y_2$储氢合金的吸放氢动力学和组织转变*

刘江文 邹长城 王 辉 欧阳柳章 曾美琴 朱 敏

(华南理工大学材料科学与工程学院 广东省先进储能材料重点实验室 广州 510640)

摘 要 设计并制备含有长周期堆垛有序结构(LPSO)的$Mg_{94}Cu_4Y_2$储氢合金, 研究了合金在吸放氢过程中组织的转变机制以及吸放氢动力学性能。结果表明, $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金主要由Mg、Mg_2Cu和高度固溶Cu、Y元素的含18R及14H型的LPSO组成。LPSO在首次吸氢过程中分解, 并原位生成均匀的(MgH_2+$MgCu_2$+YH_3)纳米复合组织。在随后的脱氢和吸放氢循环中, 合金主要通过Mg/MgH_2反应实现吸放氢。细小均匀分布的Mg_2Cu和YH_2对Mg/MgH_2的催化作用, 使该合金表现出较优良的吸放氢动力学特性。

关键词 金属材料, 储氢合金, Mg-Cu-Y, 长周期结构, 动力学, TEM

分类号 TG139 文章编号 1005-3093(2016)04-0248-07

Enhancing Effect of LPSO Phases on Hydrogen ab- and de-Sorption Kinetics of $Mg_{94}Cu_4Y_2$ Alloy

LIU Jiangwen ZOU Changcheng WANG Hui** OUYANG Liuzhang
ZENG Meiqin ZHU Min

(Key Laboratory of Advanced Energy Storage Materials of Guangdong Province, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 51431001, 51271078 & U120124, Guangdong Natural Science Foundation Nos. 10151064101000013, 2014A030313222 & 2014A030311004, GDUPS (2014), and International Science & Technology Cooperation Program of China No. 2015DFA51750.

Manuscript received April 8, 2015; in revised form May 28, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (020)87112830, E-mail: mehwang@scut.edu.cn

ABSTRACT An alloy $Mg_{94}Cu_4Y_2$ with a large quantity of long-period stacking ordered (LPSO) phases bearing Cu and Y was designed and prepared in this paper. The microstructural transformations and the hydrogen absorption/desorption properties of the alloy were characterized during hydrogenation and de-hydrogenation processes. The cast $Mg_{94}Cu_4Y_2$ alloy consists of phases such as Mg, Mg_2Cu and LPSOs with 18R or 14H type. The LPSOs decomposed at the first hydrogenation, and in situ formed highly even dispersed nanocomposite (MgH_2+$MgCu_2$+YH_3). The Mg/MgH_2 was the main reaction during the subsequent dehydrogenation cycles. The alloy exhibits excellent hydrogen absorption and desorption kinetics because the nano-sized and even dispersed Mg_2Cu and YH_2 catalyzed effectively the Mg/MgH_2 reactions.

KEY WORDS metallic materials, hydrogen storage alloy, Mg-Cu-Y, long period stacking ordered structure, kinetics, TEM

镁基储氢合金有储氢密度高、资源丰富、价格低廉和环保等优点, 但是镁的氢化物MgH_2的热力学稳定性较高, 脱氢动力学比较差。为了改进镁基合金的储氢性能, 很多学者做了大量的研究工作, 主要包括合金化、纳米化、催化以及形成复合组织等方法[1-3]。Reilly先研究了Mg-Cu储氢合金[4], 随后研究了Mg-Cu系储氢合金中Mg_2Cu对Mg储氢性能的影响及其机理[5-8]。用不同方法制备三元Mg-Cu-TM合金系的组织结构和储氢性能的研究工作, 也有少量报道。例如, 用快速凝固处理的Mg-Ni-Cu储氢合

* 国家自然科学基金51431001、51271078、U120124，广东省自然科学基金10151064101000013、2014A030313222、2014A030311004，广东省高等学校珠江学者岗位计划(2014)和国家国际科技合作专项2015DFA51750资助项目。

2015年4月8日收到初稿; 2015年5月28日收到修改稿。

本文联系人: 王 辉, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.189

金[9, 10], 球磨法制备的Mg-Ni-Cu合金的储氢动力学研究[11]。

最近有关于含长周期堆垛有序结构(LPSO)的Mg-Ni-Y合金储氢性能的报道[12-14]。本文作者设计制备了含LPSO的MgNiY合金, 利用LPSO首次吸氢反应形成纳米复合结构, 使合金表现出优良的吸放氢动力学性能, 并阐明了其微观组织演变机制[12, 13]。对于Mg-Cu-Y合金, 调整成分和控制制备条件也可得到LPSO结构[15-19]。但是有关Mg-Cu-Y长周期结构合金的研究均未涉及其储氢性能, 更没有考察LPSO结构对合金储氢性能的影响及其机制。因此, 本文设计制备含Cu的Mg-Cu-Y合金, 研究Mg-Cu-Y合金中LPSO及其它相结构对合金储氢性能的影响, 以及合金吸放氢转变过程中的组织转变细节, 以期系统认识LPSO镁基储氢合金的储氢特性的微观机制。

1 实验方法

自行设计$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金, 采用电磁感应真空熔炼结合铜模铸造的方法制备$Mg_{94}Cu_4Y_2$。

在测试储氢性能前在氩气气氛手套箱中用锯条将铸态合金样品锉成约400 μm的粉末, 然后对粉末在QM-3SP2型行星式球磨机中进行简单球磨。球粉比为20∶1, 氩气气氛保护, 转速400 r/min, 时间120 min。

用AMC的气体反应控制器(Gas Reaction Controller)测试样品的吸放氢动力学, 样品质量控制在0.2−0.5 g。在动力学测试前对样品进行活化处理, 活化规范为380℃吸氢1 h , 真空放氢0.5 h, 活化两次。

用XRD、SEM和TEM分析样品的原始态和吸/放氢态的显微组织和相结构转变。XRD分析在Philip X-pert衍射仪上进行, Cu-K_α(λ=0.1.5406 nm), 管压U=40 kV, 管流I=40 mA, 扫描范围2θ=15°~85°。用带有能谱装置(Bruker 5010 EDS)的Zeiss Supra 40场发射扫描电子显微镜观察SEM显微组织。用JEM-2100透射电子显微镜进行TEM分析, 加速电压200 kV, 双倾试样台。用电解双喷结合离子减薄法制备块状试样的TEM样品。在手套箱中准备粉末TEM样品, 直接用碳微栅取样。

2 结果和讨论

2.1 铸态显微组织与长周期结构

图1给出了$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金铸态时的SEM背散射电子照片, 明显可见三种衬度特征的区域。结合EDS能谱分析和后续的TEM(图2)及XRD分析(图3)可知, 图1中的黑色特征区域为块状纯Mg相, 灰色区域为固溶有Cu、Y元素的镁基LPSO结构。其中LPSO所占体积百分比约为50%, 在LPSO中混有少量呈白亮衬度特征成细针或细条块状相Mg_2Cu, 与LPSO交替平行出现。

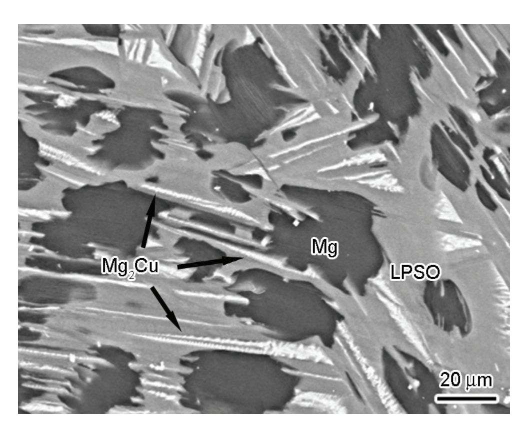


图1 铸态$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金的SEM背散射电子像

Fig.1 BSE micrograph showing the microstructure of the as cast $Mg_{94}Cu_4Y_2$ alloy

图2给出了$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金铸态组织的TEM像和电子衍射分析。其中图2(a)对应于SEM照片中的LPSO和Mg_2Cu组织特征, 可见粗条状LPSO与细片Mg_2Cu交替生成。对LPSO部分进行电子衍射和HRTEM分析, 发现两类典型的长周期堆垛有序结构: 一种是14H型LPSO(图2(b)), 另一种是18R型LPSO(图2(c))。图2(d)给出了Mg相和相邻Mg_2Cu相的形貌和电子衍射花样。

2.2 吸放氢反应与组织转变

为了清晰了解该合金在吸放氢过程中的相变行为, 对$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金原始组织、吸氢态和吸氢后放氢态的材料进行了XRD相分析。图3给出了分别在铸态、300℃吸氢和300℃放氢后的XRD图谱。分析结果表明, 该合金铸态的主要相组成为Mg, LPSO和Mg_2Cu相。合金完全氢化后的相组成为MgH_2、$MgCu_2$和YH_3相, 有少部分Mg吸氢不完全, 且有少量未完全氢化的YH_2。合金吸氢后再完全放氢, 其产物的相组成为Mg、Mg_2Cu、YH_2及少量残留的MgH_2。根据上述结果, 结合文献[12, 13]对Mg-Ni-Y合金中LPSO吸放氢的研究和Mg-Cu二元合金吸氢反应[4-6, 8], 可以推断合金的首次吸放氢反应可用式(1)-(3)表示, 即: Mg吸氢时形成MgH_2; Mg_2Cu与氢反应生成MgH_2和$MgCu_2$; 而LPSO中的Y元素与H的结合力很强, 在吸氢反应过程中先形成YH_2, 充分吸氢后形成YH_3, 同时造成LPSO分解, 其中的Mg吸氢形成MgH_2, 而Cu和Mg结合形成Mg_2Cu, Mg_2Cu与氢反应生成MgH_2和$MgCu_2$。

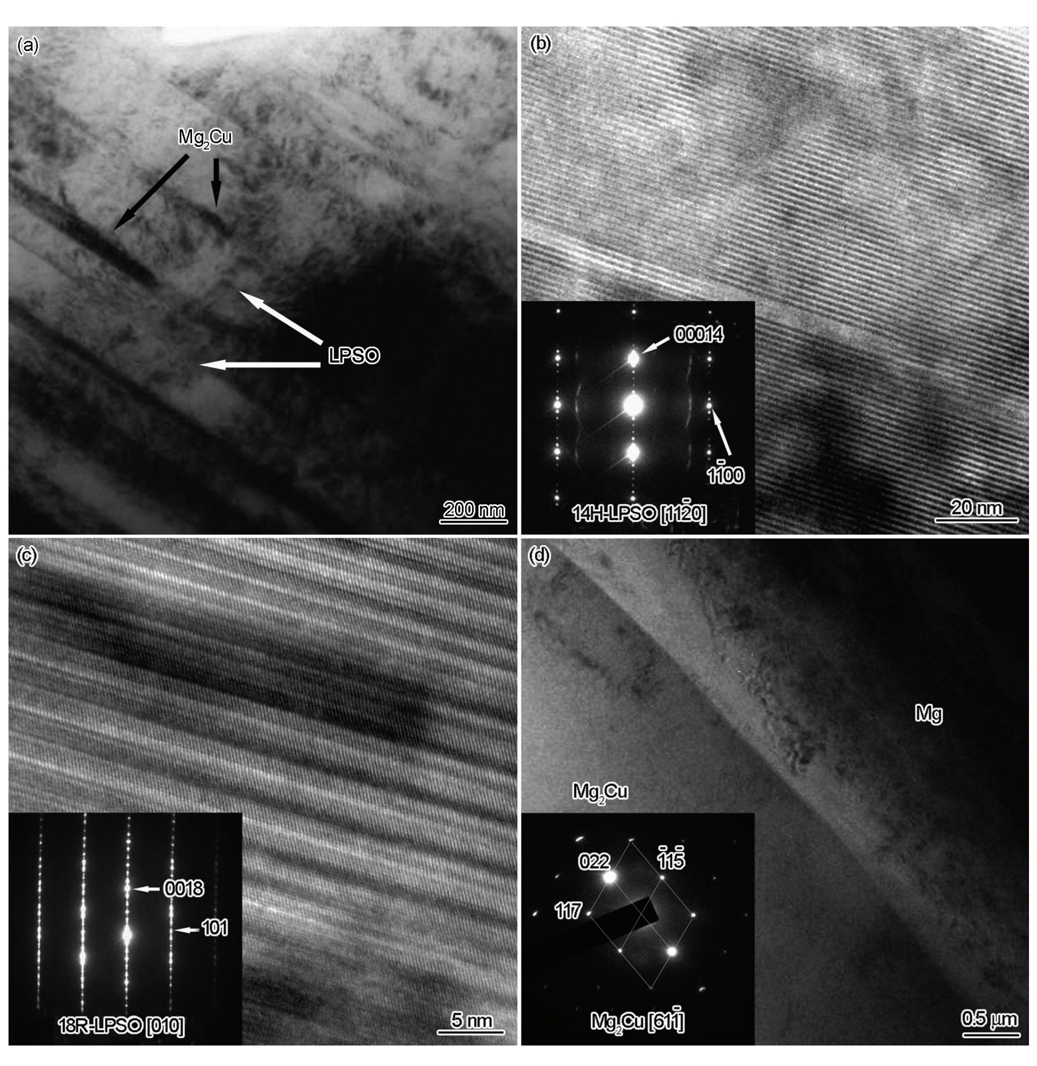


图2 $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金精细结构的TEM照片

Fig.2 Fine structure of $Mg_{94}Cu_4Y_2$ (a) typical BF TEM image showing the LPSO and adjacent Mg_2Cu; (b) HRTEM micrograph of 14H-LPSO and inset showing corresponding SAEDP indexed zone axis $[11\bar{2}0]_{LPSO}$; (c) HRTEM micrograph of 18R-LPSO and corresponding SAEDPs indexed zone axis $[010]_{LPSO}$; and (d) Mg and Mg_2Cu with inset of corresponding SAEDP

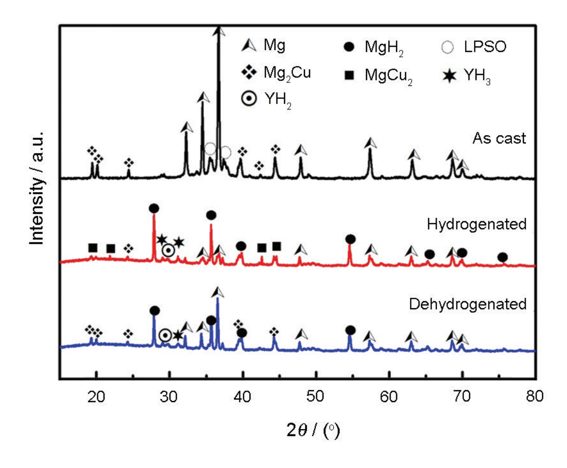


图3 $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金铸态和吸放氢前后的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of the alloy in the states of as cast, hydrogenated and dehydrogenated, respectively

而首次放氢反应过程可用式(4)-(6)表示: MgH_2脱氢形成Mg, YH_3相部分脱氢生成为YH_2, 同时部分MgH_2与$MgCu_2$反应生成Mg_2Cu和H_2。

注意到LPSO在第一次吸氢后即发生了分解, 而且在随后的吸/放氢循环中不再生成。后续的吸/放氢反应可用式(7)-(9)表示。该合金中Cu、Y元素在后续吸放氢过程中形成Mg_2Cu和YH_2有催化作用[14]。

$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金在吸放氢过程中所涉及的化学反应式总结如下:

(1) 首次吸氢反应为:

$$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2 \tag{1}$$

$$Mg_2Cu + H_2 \rightarrow MgCu_2 + MgH_2 \tag{2}$$

$$LPSO(Mg, Cu, Y) + H_2 \rightarrow MgH_2 + MgCu_2 + YH_2 + H_2 \rightarrow MgH_2 + MgCu_2 + YH_3 \tag{3}$$

(2) 首次放氢反应为:

$$MgH_2 \rightarrow Mg + H_2 \tag{4}$$

$$MgH_2 + MgCu_2 \rightarrow Mg_2Cu + H_2 \quad (5)$$

$$YH_3 \rightarrow YH_2 + H_2 \quad (6)$$

(3) 后续吸/放氢循环反应为:

$$Mg + H_2 \leftrightarrow MgH_2 \quad (7)$$

$$Mg_2Cu + H_2 \leftrightarrow MgH_2 + MgCu_2 \quad (8)$$

$$YH_2 + H_2 \leftrightarrow YH_3 \quad (9)$$

在TEM镜筒中的高真空和电子束照射的双重作用下吸氢状态的样品各氢化物相极易脱氢, 分解为各脱氢产物。因此, 本文主要用TEM研究合金脱氢后的显微组织。 $Mg_{94}Cu_4Y_2$ 合金经8次吸放氢循环后在脱氢状态下合金粉末的显微组织, 如图4所示。

图4(a)中的TEM明场像表明, 样品的脱氢态各组成相晶粒很细小, 均小于100 nm。图4(b)中的选区电子衍射分析表明, 其相组成为 MgH_2、Mg_2Cu 和 YH_2, 与XRD的分析结果一致。图4(c)是对应于图4(a)左侧方框形区域的以 $Mg_2Cu\{002\}$ 衍射斑成像的TEM暗场像, 可见 Mg_2Cu 呈小于100 nm的不规则形状晶粒。图4(d)给出了对应于图4(a)中左侧红色椭圆形区域的HRTEM像, 可见各相的晶粒都非常细小, 分别为相邻的小于20 nm的Mg, Mg_2Cu, 以及未转变完成残留的小于5 nm的 $MgCu_2$。

2.3 吸放氢动力学性能

图5给出了 $Mg_{94}Cu_4Y_2$ 合金在200℃、250℃、280℃、300℃和350℃下的吸氢动力学曲线。可以看出, 随着等温温度的提高样品的吸氢加快、吸氢量增加, 表现出较优异的吸氢动力学性能。试样在200℃保温60 min后可吸氢约2%, 在280℃等温吸氢速度有明显提高, 60 min可达到5.5%吸氢量, 而在350℃等温吸氢60 min即可达到6%吸氢量。纯镁在温度低于300℃时吸氢速度不高, 为便于比较, 图中也给出了50 μm颗粒大小的纯镁350℃的

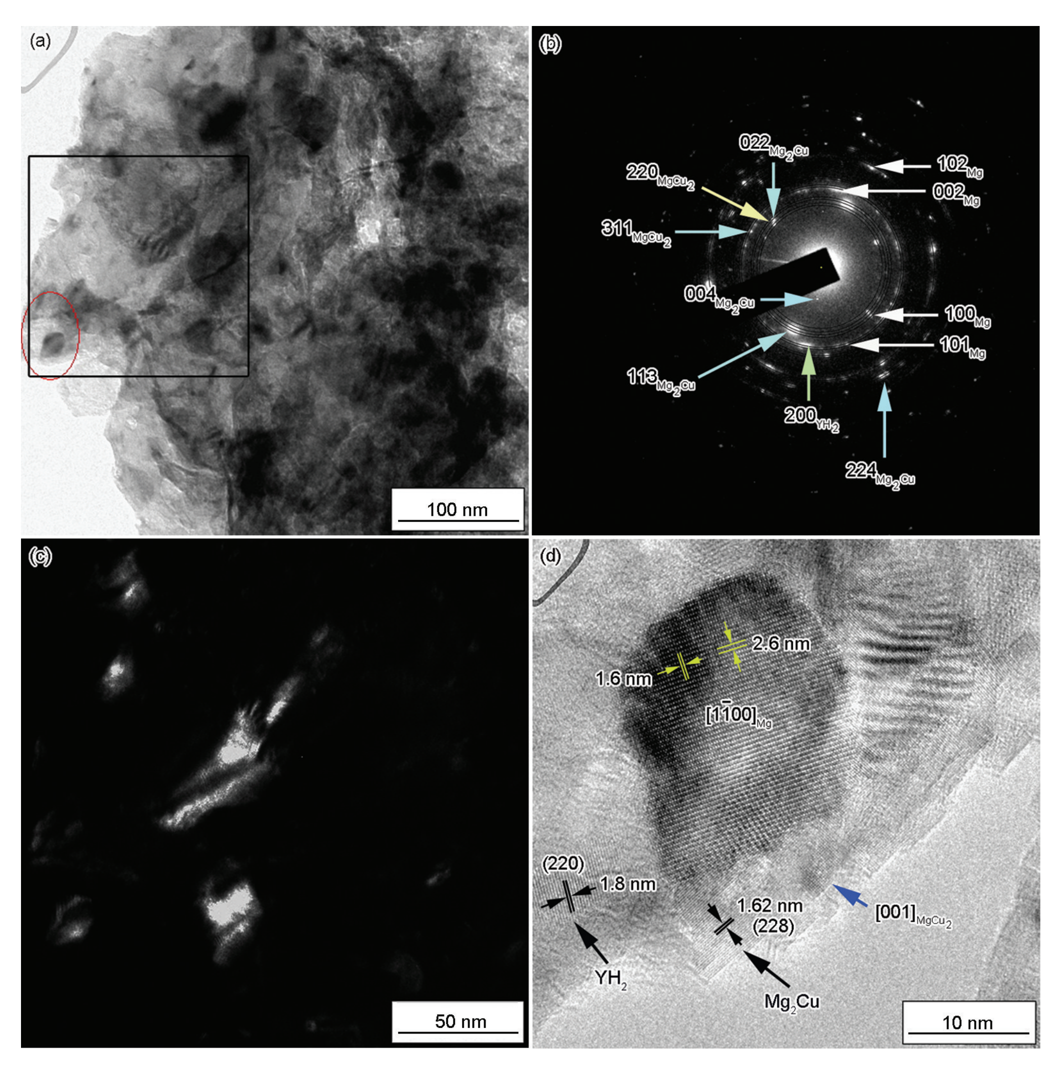


图4 $Mg_{94}Cu_4Y_2$ 合金放氢状态下的显微组织

Fig.4 TEM micrographs of dehydrogenated $Mg_{94}Cu_4Y_2$, (a) Morphology; (b) Selected area electron diffraction patterns taken from (a); (c) TEM dark field image of Mg_2Cu using reflection {022}; (d) HRTEM micrograph of Mg, YH_2, Mg_2Cu and $MgCu_2$ particles

吸氢动力学。可以看出, 二者在350℃的吸氢动力学性能相近, 但是纯镁350℃等温吸氢7 0min的吸氢量约6.2%, 而$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金的吸氢量可达6.6%。

图6给出了$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金吸氢后试样在不同温度下的等温放氢动力学曲线。图6表明, 普通MgH_2在低于300℃时几乎不放氢。与纯镁相比, $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金的脱氢温度有所下降, 吸放氢动力学有很大的改善。随着温度的升高试样的脱氢速度提高, 合金在250℃等温180 min后约有1%氢气释放, 放氢速度较低, 但是仍远比纯镁的高。300℃等温脱氢速度明显提高, 180 min放氢量约4.5%, 而350℃等温脱氢速度极高, 30 min左右基本上完全脱氢, 放氢量达6%左右, 远高于纯镁350℃时的脱氢性能。在部分温度下放氢曲线并不光滑, 可能与Mg_2Cu(式(5))的反应需要时间相关。

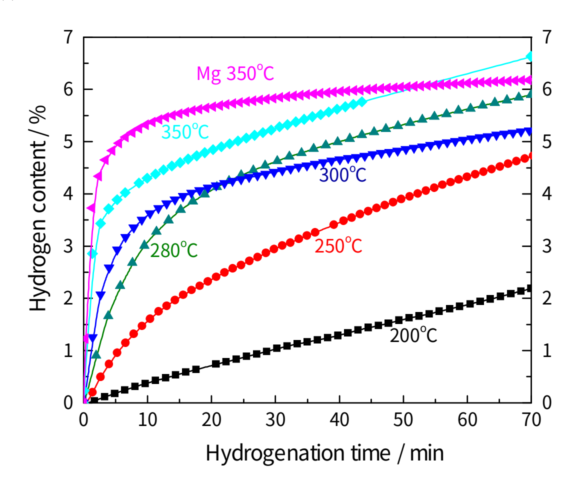


图5 $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金在不同温度下的吸氢动力学曲线

Fig.5 Isothermal hydrogenation curves of the dehydrogenated sample under 2 MPa hydrogen pressure at 200, 250, 280, 300 and 350°C, respectively

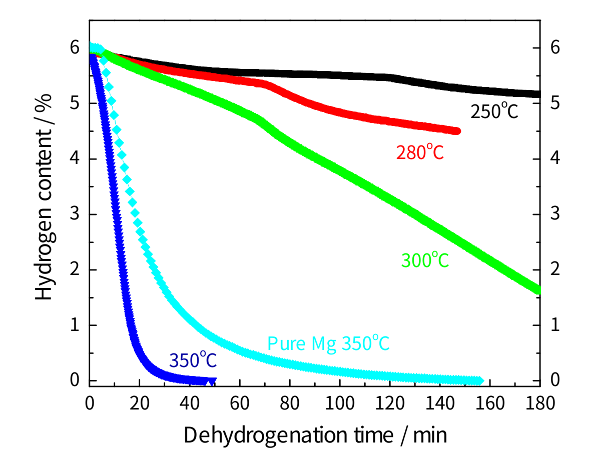


图6 $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金在不同温度下的放氢动力学曲线

Fig.6 Isothermal dehydrogenation curves of the hydrogenated sample at 250, 280, 300, and 350℃, respectively

2.4 微观机制

改善镁基储氢合金动力学的主要方法有纳米化、合金化或利用催化等。在复合球磨法中可加入催化剂, 但是有以下问题: 1)由于分散性和均匀性等问题需要加入较大量的催化剂以提高催化效果[20-22], 结果是影响有效储氢量; 2)添加催化剂方法工艺较复杂[23-25]。多数合金元素在镁中的固溶度都比较低, 添加过多合金元素会超出固溶度而生成第二相, 也影响体系的储氢量。为解决上述问题, 本文设计合金成分时考虑了储氢量和合金化有效催化两个基本原则。本文的合金设计和前述研究结果表明, $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金除了Mg和Mg_2Cu相, 还含有大量18R型和14H型LPSO相。合金中的Cu除形成Mg_2Cu相, 其余Cu元素和几乎所有的Y元素都均匀分布在LPSO相中。Mg基LPSO的形成, 与过渡族元素和稀土元素的原子半径匹配、以及相互元素之间的混合负熵有关[17]。考虑到LPSO的特殊结构特点[18], 即TM与RE合金元素的有序化偏聚在密排面上, 而他们与H的作用力与Mg不同, 从而影响H原子扩散。更进一步的, 根据LPSO亚晶粒结构(LPSO中合金元素偏聚层)尺度范围影响氢性能, 可以设想LPSO中的TM与RE原子在Mg密排面界面的有序化偏聚层起到了“纳米或亚纳米化的界面效果”。

根据本文研究结果, 可以设想如图7所示的$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金首次吸放氢和随后的吸放氢循环过程中组织转变机制。更加重要的是, LPSO这样的特殊初始结构使$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金中的LPSO在首次吸氢反应后形成(MgH_2+$MgCu_2$+YH_3)纳米复合组织。这种纳米复合组织是通过反应原位生成, 其分布很均匀, 其机制可用如图7及式(3)所表达。 Mg-Cu-Y与Mg-Ni-Y合金中[12, 13]LPSO首次吸氢反应很相似, 不同之处是前者还存在$Mg_2Cu+H_2\rightarrow MgH_2+MgCu_2$反应, 因此LPSO分解后形成的$Mg_2Cu$也很细小且均匀分布。

LPSO首次吸氢分解形成以MgH_2为主的纳米复合组织, 在随后的脱氢及吸放氢循环过程中不再形成LPSO, 而是按式(7)-(9)吸放氢反应机制进行。根据吸放氢过程中的组织结构分析, 该合金主要依靠Mg和MgH_2之间的互相转换实现吸放氢。与纯镁相比, $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金的吸放氢动力学都有很大的改善。其原因也与Mg_2Cu能促进分子H_2在Mg表面的解离及对氢吸收的催化能力[26]有关, 特别是LPSO分解原位生成的Mg_2Cu和在后续吸氢过程中形成的YH_2对Mg/MgH_2起到了有效的催化作用[4, 14]。

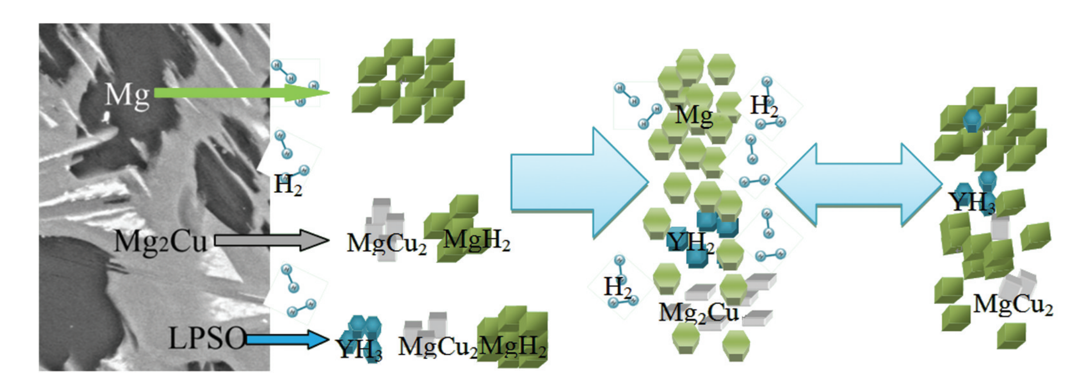


图7 $Mg_{94}Cu_4Y_2$合金的吸放氢反应组织转变示意图

Fig.7 Sketch showing the microstructural mechanism of $Mg_{94}Cu_4Y_2$ Alloy during the hydrogenation and dehydrogenation

3 结　论

$Mg_{94}Cu_4Y_2$合金主要由Mg、Mg_2Cu和高度固溶Cu、Y元素的含18R及14H型LPSO的Mg基固溶体组成, 在首次氢化过程中LPSO分解后形成由MgH_2+$MgCu_2$+YH_3组成的均匀的纳米复合结构, 该复合结构放氢后又形成由Mg+YH_2+Mg_2Cu的均匀复合纳米结构。在随后的吸放氢循环过程中, 这两类复合结构发生吸氢/脱氢转变。由于体系中均匀细小分布的YH_2和Mg_2Cu对Mg/MgH_2的催化作用, 合金表现出优良的吸放氢动力学性能和较高的可逆储氢容量。

参 考 文 献

1 M. Zhu, Y. Lu, L. Z. Ouyang, H. Wang, Thermodynamic tuning of Mg-based hydrogen storage alloys: Areview, Materials, **6**(10), 4654 (2013)

2 B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review, International Journal of Hydrogen Energy, **32**(9), 1121(2007)

3 P. Chen, M. Zhu, Recent progress in hydrogen storage, Materials Today, **11**(12), 36(2008)

4 J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper, Inorganic Chemistry, **6**(12), 2220(1967)

5 T. Von Waldkirch, A. Seiler, P. Zürcher, H. J. Mathieu, Mg-based hydrogen storage materials: Surface segregation in Mg_2Cu and related catalytic effects, Materials Research Bulletin, **15**(3), 353 (1980)

6 N.Takeichi, K. Tanaka, H. Tanaka, T. Ueda, Y. Kamiya, M. Tsukahara, H. Miyamura, S. Kikuchi, Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure, Journal of Alloys and Compounds, **446-447**(0), 543(2007)

7 J. P. Lei, H.Huang, X. L.Dong, J. P. Sun, B. Lu, M. K. Lei, Q. Wang, C. Dong, G. Z. Cao, Formation and hydrogen storage properties of in situ prepared Mg-Cu alloy nanoparticles by arc discharge, International Journal of Hydrogen Energy, **34**(19), 8127(2009)

8 A. Karty, X. Grunzweig, J. Genossar, P. S. Rudman, Hydriding and dehydriding kinetics of Mg in a Mg/Mg_2Cu eutectic alloy: Pressure sweep method, Journal of Applied Physics, **50**(11), 7200 (1979)

9 Y. H. Zhang, B. W. Li, H. P. Ren, S. H. Guo, D. L. Zhao, X. L. Wang, Hydrogenation and dehydrogenation behaviours of nanocrystalline $Mg_{20}Ni_{10-x}Cu_x$ (x=0−4) alloys prepared by melt spinning, International Journal of Hydrogen Energy, **35**(5), 2040(2010)

10 M. Y. Song, S. N. Kwon, J. Bae, S. Hong, Hydrogen-storage properties of Mg-23.5Ni- (0 and 5) Cu prepared by melt spinning and crystallization heat treatment, International Journal of Hydrogen Energy, **33**(6), 1711(2008)

11 C. Milanese, A. Girella, G. Bruni, P. Cofrancesco, V. Berbenni, P. Matteazzi, A. Marini, Mg-Ni-Cu mixtures for hydrogen storage: A kinetic study, Intermetallics, **18**(2), 203(2010)

12 Q. A. Zhang, D. D. Liu, Q. Q. Wang, F. Fang, D. L. Sun, L. Z. Ouyang, M. Zhu, Superior hydrogen storage kinetics of $Mg_{12}YNi$ alloy with a long-period stacking ordered phase, Scripta Materialia, **65** (3), 233(2011)

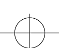
13 J. W. Liu, C. C. Zou, H. Wang, L. Z. Ouayng, M. Zhu, Facilitating de/hydrogenation by long-period stacking ordered structure in Mg based alloys, International Journal of Hydrogen Energy, **38**(25), 10438(2013)

14 S. Kalinichenka, L. Röntzsch, T. Riedl, T. Gemming, T. Weißgärber, B. Kieback, Microstructure and hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Cu-Ni-Y alloys, International Journal of Hydrogen Energy, **36**(2), 1592(2011)

15 SUN Guoyuan, CHEN Guang, SUN Jinqiang, Study on Mg-TM-Ln type nanostructured materials, Chinese Rare Earths, **25**(5), 7(2004)
(孙国元, 陈　光, 孙强金, Mg-TM-Ln型镁基纳米结构材料研究, 稀土, **25**(5), 7(2004))

16 JIANG Min, ZHANG Junfeng, LI Hongxiao, HAO Shiming, Study on the long period ordered (LPO) phasein the Mg-TM (TM=Cu, Ni, Zn)-Y systems, Journal of Materials and Metallurgy, **9**(4), 282 (2010)
(蒋　敏, 张俊峰, 李洪晓, 郝世明, Mg-TM(TM=Cu, Ni, Zn)-Y体系长周期有序(LPO)相的研究, 材料与冶金学报, 9(4), 282(2010))

17 M. Matsuura, K. Konno, M. Yoshida, M. Nishijima, K. Hiraga, Precipitates with peculiar morphology consisting of a disk-shaped amorphous core sandwiched between 14H-typed long period stacking order crystals in a melt-quenched $Mg_{98}Cu_1Y_1$alloy, Materials Transactions, **47**(4), 1264(2006)



18 Y. Kawamura, T. Kasahara, S. Izumi, M. Yamasaki, Elevated temperature $Mg_{97}Y_2Cu_1$ alloy with long period ordered structure, Scripta Materialia, **55**(5), 453(2006)

19 G. Garces, P. Perez, S. Gonzalez, P. Adeva, Development of long-period ordered structures during crystallisation of amorphous Mg80Cu10Y10 and Mg83Ni9Y8, International Journal of Materials Research, **97**(4), 404(2006)

20 A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Strom-Olsen, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds, **288**(1-2), 217(1999)

21 P. A. Huhn, M. Dornheim, T. Klassen, R. Bormann, Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds, **404**, 499(2005)

22 K. F. Aguey-Zinsou, J. R. A. Fernandez, T. Klassen, R. Bormann, Effect of Nb_2O_5 on MgH_2 properties during mechanical milling, International Journal of Hydrogen Energy, **32**(13), 2400(2007)

23 J. Lu, Y. J. Choi, Z. Z. Fang, H. Y. Sohn, E. Rönnebro, Hydrogen storage properties of nanosized $MgH_2-0.1TiH_2$prepared by ultra-high-energy−high-pressure milling, Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(43), 15843(2009)

24 J. Cui, H. Wang, J. W. Liu, L. Z. Ouyang, Q. A. Zhang, D. L. Sun, X. D. Yao, M. Zhu, Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH_2 by a nano-coating of multi-valence Ti-based catalysts, Journal of Materials Chemistry A, **1**(18), 5603(2013)

25 Y. J. Choi, J. Lu, H. Y. Sohn, Z. Z. Fang, Hydrogen storage properties of the Mg-Ti-H system prepared by high-energy-high-pressure reactive milling, Journal of Power Sources, **180**(1), 491(2008)

26 A. Seiler, L. Schlapbach, T. Von Waldkirch, D. Shaltiel, F. Stucki, Surface analysis of Mg_2Ni-Mg, Mg_2Ni and Mg_2Cu, Journal of the Less Common Metals, **73**(1), 193(1980)

